

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-363325

(43) 公開日 平成4年(1992)12月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 75/02	NTW	7167-4 J		
75/14	NTY	7167-4 J		
C 0 8 L 63/00	NKA	8416-4 J		
81/02	LRG	7167-4 J		
81/04	LRH	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-165078	(71) 出願人	000219325 東レチオコール株式会社 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レビル
(22) 出願日	平成3年(1991)6月10日	(72) 発明者	越後谷 幸樹 千葉県市原市千種海岸2の3 東レチオコール株式会社千葉工場内
		(72) 発明者	榮 一久 千葉県市原市千種海岸2の3 東レチオコール株式会社千葉工場内
		(74) 代理人	弁理士 高石 橋馬

(54) 【発明の名称】 重合体組成物、その製造方法及びその硬化型組成物

## (57) 【要約】

【目的】 可塑剤との相溶性、及びシーリング材等に配合した場合の貯蔵による粘度安定性に優れ、低分子量成分が少なく、合成時間を短縮したポリサルファイドポリエーテルポリマー組成物、その製造方法及びその硬化型組成物を提供する。

【構成】 この組成物は、(a) 主鎖中に、(i)  $-(R_1)_n-$  (但し、 $R_1$  は炭素数2~4のアルキレン基、 $n$  は6~200の整数を示す。) で表されるポリエーテル部分と、(ii)  $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x-$ 、及び  $-CH_2CH(OH)CH_2-S_x-$  (但し、 $x$  は1~5の整数である。) とを含有し、かつ、末端に、(iii)  $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$  および/または  $-CH_2CH(OH)CH_2-SH$  で表されるチオール基を有するポリサルファイドポリエーテルポリマー、および(b) 酸類からなる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 主鎖中に、(i)  $-(R_1O)-$  (但し、 $R_1$  は炭素数2~4のアルキレン基、 $n$ は6~200の整数を示す。) で表されるポリエーテル部分と、

(ii)  $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x-$ 、及び  $-CH_2CH(OH)CH_2-S_x-$  (但し、 $x$ は1~5の整数である。) で表される構造単位とを含有し、かつ、末端に、

(iii)  $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$  および/または  $-CH_2CH(OH)CH_2-SH$

で表されるチオール基を有するポリサルファイドポリエーテルポリマー、および(b) 酸類からなることを特徴とする重合体組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の重合体組成物の製造方法であって、

(c)  $HS(C_2H_4OCH_2OC_2H_4S_x)_mC_2H_4OCH_2OC_2H_4SH$

(但し、 $x$ は1~5の整数であり、 $m$ は1~50の整数である。) で示されるポリサルファイドポリマーと、(d) 主鎖中に、 $-(R_1O)-$  (但し、 $R_1$  は炭素数2~4のアルキレン基、 $n$ は6~200の整数を示す。) と、  $-CH_2CH(OH)CH_2-S_x-$

(但し、 $x$ は1~5の整数である。) で示される構造単位とを有し、かつ、末端に、 $-CH_2CH(OH)CH_2-SH$  で表されるチオール基を有するポリエーテルポリマーを、(c) / (d) = 95/5~5/95の重量比で反応させる際に、(b) 酸類を加えることを特徴とする製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の重合体組成物の製造方法であって、

(c)  $HS(C_2H_4OCH_2OC_2H_4S_x)_mC_2H_4OCH_2OC_2H_4SH$

(但し、 $x$ は1~5の整数であり、 $m$ は1~50の整数である。) で示されるポリサルファイドポリマーと、(e) 主鎖が  $-(R_1O)-$  (但し、 $R_1$  は炭素数2~4のアルキレン基、 $n$ は6~200の整数を示す。) からなるとともに、2個以上の水酸基を有するポリオールに、エピハロヒドリンを反応させて得られるハロゲン末端プレポリマーと、(f)  $MSH$  および/または  $M_2S_x$  ( $M$ はアルカリ金属原子、 $x$ は1~5の整数を示す。) とを、(c) / (e) = 95/5~5/95の重量比で、かつ(c) + (e) 100重量部に対して(f) 1~50重量部として反応させる際に、(b) 酸類を加えることを特徴とする製造方法。

【請求項4】 (g) 請求項1に記載の重合体組成物と、(h) 酸化剤とを含有することを特徴とする硬化型組成物。

【請求項5】 (g) 請求項1に記載の重合体組成物と、(i) 分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂と、(j) アミン類とを含有することを特徴とする硬化型組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】 本発明は液状重合体組成物及びその製造方法に関し、特に可塑剤との相溶性に優れ、かつ、合成時間を著しく短縮させ、また低温度での合成が可能な液状重合体組成物及びその製造方法に関する。また本発明は、可塑剤の使用量が少ない配合が可能であり、硬化物に塗料を塗った場合、塗膜への可塑剤の移行が少ないため塗膜が軟化せず、シーリング材に好適な硬化型組成物に関する。さらに本発明は、エポキシ樹脂の硬化剤として、硬化速度が速く耐久性の良好な硬化物が得られる重合体組成物及びそれを用いた硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 1分子中に2個以上のチオール基を含むポリマーは、酸化剤と混合すれば容易に硬化し、またチオール基はエポキシ基、イソシアネート基等とも容易に反応して高分子量化することから、シーリング材、塗料、接着剤等に広く用いられている。

【0003】 一方、ポリサルファイドポリマーは、分子中にポリサルファイド結合  $-S_x-$  ( $x=1\sim5$ ) の構造を含むため、極性が高く、限られた可塑剤しか使用できない。即ち、汎用の安価な可塑剤が使用できないため、シーリング材等の配合物にする際、コストが高くなる。また、ポリマーの分子量に比べ、粘度が高いため、配合物の作業性を良くするためには可塑剤を多量に添加する必要がある。このため、ポリサルファイドポリマーによるシーリング材の硬化物に塗料を塗布した場合、可塑剤の滲み出しにより塗膜を軟化させるという問題がある。

【0004】 そこで、特願平1-271265号は、ポリサルファイドポリマーとチオール基含有ポリエーテルポリマーからなる重合体組成物を記載しているが、これは、汎用の安価な可塑剤との相溶性に優れ、シーリング材に好適であり、かつ可塑剤の添加量を少なくできる。しかし、低分子量成分が多いため、酸化剤等で硬化させた場合、硬化物の伸びが必ずしも十分ではない。

【0005】 また、特願平2-109461に記載されているポリサルファイドポリマーは、汎用の安価な可塑剤との相溶性に優れ、可塑剤の添加量を少なくでき、かつ低分子量成分を減少させたため、酸化剤等で硬化させた場合も硬化物の伸びが向上した。しかし、このポリマーを使用し、シーリング材等に配合した場合、貯蔵による粘度安定性が良好でなく、かつ合成時間が非常に長いという欠点があった。

【0006】 したがって本発明の目的は、可塑剤との相溶性、及びシーリング材等に配合した場合の貯蔵による粘度安定性に優れ、かつ低分子量成分が少なく、合成時間を短縮したポリサルファイドポリエーテルポリマー組成物及びその製造方法を提供することである。

【0007】 また、本発明のもう一つの目的は、この重合体組成物に対する可塑剤の使用量を少なくすること

で、硬化物に塗料を塗っても塗膜が軟化しない硬化型組成物を提供することである。

【0008】さらに本発明のもう一つの目的は、エポキシ樹脂とともに用いた場合、接着性、耐水性が良く、硬化速度の速い硬化型組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、ポリサルファイドポリマーの主鎖にポリエーテル鎖を導入したポリサルファイドポリエーテルポリマーは、ポリマーの極性が小さく、従来のポリサルファイドポリマーのみの場合相溶しなかった可塑剤と相溶するようになり、粘度も低下し、可塑剤の使用量を少なくすることができ、またその硬化物に塗料を塗った場合に、塗膜への可塑剤の移行が減少しており、汚染性が改良され、シーリング材等に配合された場合でも貯蔵により粘度安定性が改善されることを見出した。

【0010】さらに、ポリサルファイドポリマーの主鎖にポリエーテル鎖を導入する際に酸類を添加することで、室温において短時間で分子量500以下の低分子量成分を減少させることができ、このため、その硬化物の伸度が良好であることを見出した。さらにこのポリサルファイドポリエーテルポリマーを、エポキシ樹脂とともに使用すると、低温で迅速に硬化し、かつ十分な接着強度と耐水性とを有することを見出した。以上に基き本発明に想到した。

【0011】すなわち、本発明の重合体組成物は、(a)主鎖中に、(i)  $-(R_1O)-$  (但し、 $R_1$ は炭素数2~4のアルキレン基、 $n$ は6~200の整数を示す。)で表されるポリエーテル部分と、

(ii)  $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x-$  及び  $-CH_2CH(OH)CH_2-S_x-$

(但し、 $x$ は1~5の整数である。)で表される構造単位とを含有し、かつ、末端に、(iii)  $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$  および/または  $-CH_2CH(OH)CH_2-SH$

で表されるチオール基を有するポリサルファイドポリエーテルポリマー、および(b)酸類からなることを特徴とする。

【0012】上記重合体組成物を製造する第一の方法は、

(c)  $HS(C_2H_4OCH_2OC_2H_4S_x)_mC_2H_4OCH_2OC_2H_4SH$

(但し、 $x$ は1~5の整数であり、 $m$ は1~50の整数である。)で示されるポリサルファイドポリマーと、(d)主鎖中に、 $-(R_1O)-$  (但し、 $R_1$ は炭素数2~4のアルキレン基、 $n$ は6~200の整数を示す。)と、 $-CH_2CH(OH)CH_2-S_x-$

(但し、 $x$ は1~5の整数である。)で示される構造単位とを有し、かつ、末端に、 $-CH_2CH(OH)CH_2-SH$  で表されるチオール基を有するポリエーテルポリマーを、

(c) / (d) = 95/5 ~ 5/95の重量比で反応させる際に(b)酸類を加えることを特徴とする。

【0013】上記重合体組成物を製造する第二の方法は、

(c)  $HS(C_2H_4OCH_2OC_2H_4S_x)_mC_2H_4OCH_2OC_2H_4SH$

(但し、 $x$ は1~5の整数であり、 $m$ は1~50の整数である。)で示されるポリサルファイドポリマーと、(e)主鎖中に  $-(R_1O)-$  (但し、 $R_1$ は炭素数2~4のアルキレン基、 $n$ は6~200の整数を示す。)を有するとともに、2個以上の水酸基を有するポリオールに、エビハロヒドリンを反応させて得られるハロゲン末端ブレポリマーと、(f)  $MSH$  および/または  $M_2S_x$  ( $M$ はアルカリ金属原子、 $x$ は1~5の整数を示す)とを(c) / (e) = 95/5 ~ 5/95の重量比で、かつ(c) + (e) 100重量部に対して(f) 1~50重量部として反応させる際に、(b)酸類を加えることを特徴とする。

【0014】さらに、本発明の第一の硬化型組成物は、上記重合体組成物と、(h)酸化剤とを含有することを特徴とする。

【0015】また、本発明の第二の硬化型組成物は、上記重合体組成物と、(i)分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂と、(j)アミン類とを含有することを特徴とする。

【0016】以下本発明を詳細に説明する。本発明のポリサルファイドポリエーテルポリマーは、主鎖中に、(i)  $-(R_1O)-$  (但し、 $R_1$ は炭素数2~4のアルキレン基、 $n$ は6~200の整数を示す。)で表されるポリエーテル部分と、(ii)  $-(C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x)-$  及び  $-(CH_2CH(OH)CH_2-S_x)-$  (但し、 $x$ は1~5、好ましくは1~3の整数であり、平均は1.5~2.5である。)で表される構造単位とを含有し、かつ末端に、(iii)  $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$  及び/又は  $-CH_2CH(OH)CH_2-SH$  で表されるチオール基を有するものである。

【0017】上記ポリサルファイドポリエーテルポリマーにおいて、(i)のポリエーテル部分と(ii)で表される構造単位とは任意の配列で結合してよい。またその割合は、 $-(R_1O)-$  成分が2~95重量%、 $(C_2H_4OCH_2OC_2H_4)$  成分が3~70重量%、 $(CH_2CH(OH)CH_2)$  成分が1~50重量%、及びポリサルファイド結合  $S_x$  が1~60重量%となるのが好ましい。

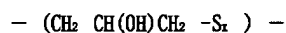
【0018】前記  $-(R_1O)-$  成分が2重量%未満では、可塑剤との相溶性を改良する効果が乏しく、一方95重量%を超えると、ポリマー硬化物の耐候性が悪くなる。 $(C_2H_4OCH_2OC_2H_4)$  成分が3重量%未満では、ポリマーの硬化物の耐候性が悪く、一方70重量%を超えると、可塑剤との相溶性を改良する効果が乏しい。また、 $(CH_2CH(OH)CH_2)$  成分が1重量%未満では、可塑剤との相溶性を改良する効果が乏しく、一方50重量%

を超えると、ポリマー硬化物の耐候性が悪くなる。さらにポリサルファイド結合S<sub>x</sub>が1重量%未満では硬化物の耐候性が悪く、一方60重量%を超えると可塑剤との相溶性を改良する効果が乏しい。

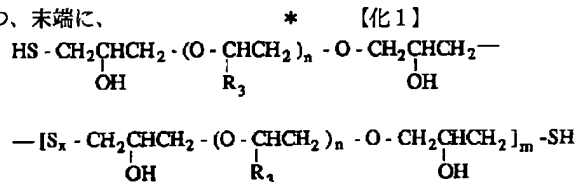
【0019】本発明の製造方法におけるポリサルファイドポリマー(c)は、室温で流動性を有し、分子量が100～200,000、好ましくは400～50,000である。このようなポリサルファイドポリマーの好ましい例は米国特許第2,466,963号に記載されている。

【0020】本発明の製造方法におけるチオール基含有ポリエーテルポリマー(d)は、主鎖にポリエーテル部分として-(R<sub>1</sub>O)-を含有する。ここで、R<sub>1</sub>は炭素数2～4のアルキレン基であり、nは6～200の整数を示す。このようなポリエーテル部分の分子量は400～10,000が好ましい。分子量が400未満ではポリサルファイドポリマーと反応させた場合に可塑剤との相溶性を改良する効果が少なく、一方10,000を超えるとポリマーの粘度が高くなるため好ましくない。

【0021】また、このチオール基含有ポリエーテルポリマーは、その主鎖中に、



(ただしxは1～5の整数である。)で表されるポリスルフィド結合を含有し、かつ、末端に、



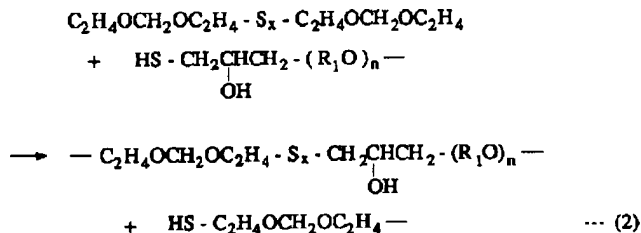
... (1)

(ただしR<sub>3</sub>は水素又はメチル基であり、nは6～200の整数であり、mは0～2であり、xは1～5で整数である。)

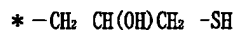
【0024】本発明の酸類としては、無機・有機酸を問わず使用可能である。必要ならば、水、エタノール等の溶媒を使用してもよい。

【0025】本発明の(c)ポリサルファイドポリマーと(d)チオール基含有ポリエーテルポリマーとの混合比は、重量比で、95/5～5/95、好ましくは90/10～10/90である。(c)ポリサルファイドポリマーが全体の5重量%未満では、硬化物の耐候性が悪くなる。また、チ

オール基含有ポリエーテルポリマーが5重量%未満で※



で示されるようなポリスルフィド結合の交換反応により、ポリサルファイドポリマーの主鎖にポリエーテル鎖



で表されるチオール基を有する。

【0022】しかもポリマー中の硫黄含量/メルカプタン含量の重量比が1.06以上であるものが好ましい。硫黄含量/メルカプタン含量の重量比が1.06未満では、ポリスルフィド結合の割合が少なく、ポリマー(a)と(b)との相溶性が乏しい。

【0023】このようなチオール基含有ポリエーテルポリマーの好ましい例は、特公昭47-48279号に記載されている公知の方法を利用して合成することができる。すなわちポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールにエピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン等のエピハロヒドリンを付加した後に、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム等の水硫化アルカリ(MSH、ただしMはアルカリ金属)、および/またはアルカリ金属の硫化物(M<sub>2</sub>S<sub>x</sub>、ただしxは1～5の整数を表す。)と反応させることにより、例えば下記一般式(1)で表される構造の末端にチオール基を有するポリエーテルポリマーが得られる。このようにして得られたポリマーの主鎖には一部ポリスルフィド結合を含んでおり、本発明のチオール基含有ポリエーテルポリマーとして好適である。

【化1】

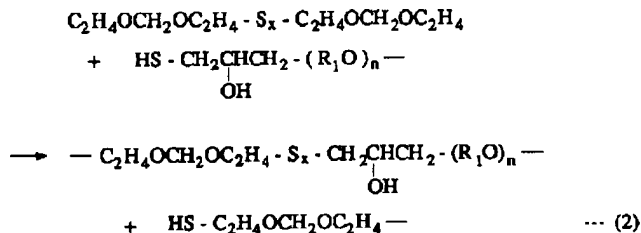
※は、可塑剤との相溶性を改良する効果が少ない。

【0026】本発明による(a)ポリサルファイドポリマーと、(b)チオール基含有ポリエーテルポリマーとの反応条件は10～100℃、好ましくは20～80℃で、1～60分間、攪拌すればよい。

【0027】この際、上記反応物100重量部に対し、0.01～10重量部の酸類を、必要ならば、水、エタノール等の溶媒に溶かして、添加する。

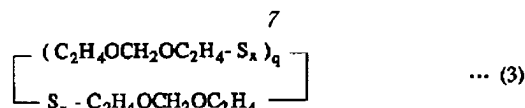
【0028】本発明における(a)ポリサルファイドポリマーと(b)チオール基含有ポリエーテルポリマーとの反応は次のように起こると考えられる。

【化2】



が導入される。その際、

【化3】



( $q$  は 0 ~ 2 の整数であり、 $x$  は 1 ~ 5 の整数である。) により表される低分子量成分が生成する。そこで、本発明においては、酸類を添加することにより反応系の pH を酸性サイドにシフトさせることにより、式(3) に示した低分子環状化合物において  $\text{S}_x$  部分の開裂が促進され、引き続く付加反応により、分子量分布が平均化され、式(3) で示される低分子量成分を 10% 以下にする

ことができる。  
【0029】本発明における第二の製造方法は、前述の方法においてチオール基含有ポリエーテルポリマーを合成する際に、(a) ポリサルファイドポリマーを加えて行うことを特徴としている。

【0030】すなわち、主鎖が  $-(R_1)_n-$  (但し、 $R_1$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、 $n$  は 6 ~ 200 の整数を示す。) で表され、末端に 2 個以上の水酸基を有するポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールに、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等のエピハロヒドリンを付加して得られるハロゲン末端プレポリマーを、 $\text{MSH}$  ( $M$  はアルカリ金属原子) で表される水硫化ナトリウム、水硫化カリウム等の水硫化アルカリおよび/または  $\text{M}_2\text{S}_x$  ( $x$  は 1 ~ 5 の整数を示す) で表される多硫化ナトリウム、多硫化カリウム等の多硫化アルカリとともに反応させて、末端チオール化反応を行う際に、 $\text{HS}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{S}_x)_m\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{SH}$

(但し、 $x$  は 1 ~ 5 の整数であり、 $m$  は 1 ~ 50 の整数である。) で表されるポリサルファイドポリマーを加えて反応させるとともに、ハロゲン末端プレポリマー + ポリサルファイドポリマー 100 重量部に対し 0.01 ~ 10 重量部の酸類を添加して行う。

【0031】ハロゲン末端プレポリマーとポリサルファイドポリマーとの重量比は 95/5 ~ 5/95 であり、好ましくは 90/10 ~ 10/90 である。ポリサルファイドポリマーが 5 重量% 未満では、硬化物の耐候性が悪くなる。また、ハロゲン末端プレポリマーが 5 重量% 未満では、可塑剤との相溶性を改良する効果が少ない。

【0032】本発明における水硫化アルカリとしては、工業的に生産されているフレーク状水硫化ナトリウムが好ましい。この水硫化ナトリウムは、純度約 70% で微量の多硫化ナトリウム成分を含有するものである。本発明の方法による反応はハロゲン末端プレポリマーをチオール化する際に、ポリサルファイドポリマーも同時に加えることにより、式(2) の反応を行い、さらに酸類を添加することで式(3) のような低分子量成分の分解、再利用を行わせることが可能となる。

【0033】本発明において得られるポリサルファイド

ポリエーテルポリマーに、酸化剤を混合することにより、常温で容易に硬化し、シーリング材、接着剤等に良好な硬化型組成物とすることができる。

【0034】本発明において酸化剤としては、従来からチオール基含有ポリマーの硬化剤として用いられてきた物質を使用することができる。これらの酸化剤の具体例としては、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{FeO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{MgO}_2$ 、 $\text{CaO}_2$ 、 $\text{BaO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{SeO}_2$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SrO}_2$ 、 $\text{LiO}_2$  等の無機過酸化物、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{BaO}$  等の無機酸化物、 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、過炭酸ソーダ ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2$ ) 等の無機酸化剤、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシド、 $t$ -ブチルパーベンゾエート、過酢酸ソーダ、過酸化尿素等の有機過酸化物、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、パラキノンジオキシム等の有機酸化剤等が挙げられるが、 $\text{PbO}_2$  が最も広く利用されている。本発明の組成物において、これらの酸化剤の配合量は、酸化剤の種類によって異なるが、一般的には、ポリサルファイドポリエーテルポリマー 100 重量部に対して、1 ~ 50 重量部である。

【0035】本発明の硬化型組成物には、さらに経済性、組成物を施工する際の作業性及び硬化後の物性を改良する目的で、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化チタン、シリカ等の充填材を添加することができる。また、本発明の硬化型組成物は、ポリサルファイドポリマーのみの場合には使用することができなかったジオクチルフタレート (DOP)、ジヘプチルフタレート (DHP) 等の安価なフタル酸エステルが相溶するため、これらを添加することが可能である。また塩素化パラフィン、水添ターフェニル等の可塑剤も添加することができる。なお、本発明によるポリサルファイドポリエーテルポリマーは従来のポリサルファイドポリマーのみの場合に比べて粘度が低いので、可塑剤の添加量は、ポリマー 100 重量部に対して 40 重量部以下でも、十分な作業性が得られる。

【0036】本発明による新規なポリサルファイドポリエーテルポリマーに、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含むエポキシ樹脂とアミン類を添加してなる硬化型組成物は、従来のポリサルファイドポリマーに比べて低温での硬化が速く、チオール基含有ポリエーテルポリマーのみの場合に比べて良好な可撓性を有し、十分な耐水接着性を持った硬化物が得られる。

【0037】本発明で使用するエポキシ樹脂としては、ビスフェノール A、ハロゲン化ビスフェノール A、ビスフェノール F、ハロゲン化ビスフェノール F、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロカテコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,5-ヒドロキシナフタリンなどの

多価フェノールにエピクロロヒドリンを付加させて得られるエポキシ樹脂、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールにエピクロロヒドリンを付加させて得られるエポキシ樹脂、及びオキシ安息香酸、フタル酸などの芳香族ジカルボン酸にエピクロロヒドリンを付加させて得られるエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0038】本発明で用いるアミン類としては、エポキシ樹脂にチオール基含有ポリマーを硬化剤として使用する際に硬化促進剤として使われるものが好ましい。具体的には、N,N-ジメチルプロピルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族3級アミン類、N-メチルピペリジン、N,N'-ジメチルピペラジンなどの脂環族3級アミン類、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの芳香族3級アミン類などが挙げられる。

【0039】ポリサルファイドポリエーテルポリマーに配合するエポキシ樹脂およびアミン類の割合は広範囲であるが、一般的に、エポキシ樹脂100重量部に対して、ポリサルファイドポリエーテルポリマーが5~100重量部、およびアミン類が2~30重量部である。

#### 【0040】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 合成例1

プロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加して得られた二官能性ポリプロピレングリコール(OH価162)1000gと、278.3gのエピクロロヒドリンと、2.0gの塩化第二錫五水塩とを2リットルの反応容器に仕込み、100℃で3時間攪拌した。さらに、240.7gの水酸化ソーダ(純度70%)を加え、100℃で1.5時間攪拌した。その後、塩を除去して淡黄色透明な液状ポリマーを得た。得られたポリマーの硫黄含量は6.0重量%、メルカプタン含量は4.3重量%であった。得られたポリマーを<sup>13</sup>C-NMRで分析したところ、ジスルフィド結合が存在することが確認された。

#### 【0041】合成例2

グリセリンにプロピレンオキシドを付加して得られた三官能性ポリプロピレングリコール(OH価394)1000gと、715.9gのエピクロロヒドリンと、2.0gの塩化第二錫五水塩とを2リットルの反応容器に仕込み、100℃で3時間攪拌した。さらに、619.1gの水酸化ソーダ(純度70%)を加え、100℃で1.5時間攪拌した。その後、塩を除去して淡黄色透明な液状ポリマーを得た。得られたポリマーの硫黄含量は12.0重量%、メルカプタン含量は9.6重量%であった。得られたポリマーを<sup>13</sup>C-NMRで分析したところ、ジスルフィド結合が存在することが確認された。

#### 【0042】実施例1~5

合成例1で得られたポリマー 300gと、ポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株)製、商品名“チオコールLP55”) 300gとを1リットルの反応容器に仕込み、室温で攪拌し、次いで表1に示す各種の酸類を加え(添加量を表1に合わせて示す)、15分間攪拌した。

【0043】得られたポリマーのメルカプタン含量は3.2重量%、粘度は50ポイズ(25℃)で褐色透明であった。このポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析したところ、数平均分子量が500以下の成分は7重量%以下であった。得られたポリマー20gに対し、表2に示す割合で硬化剤3.5gを配合して、厚さ2mmの型に流し込み、20℃で20時間養生してシート状硬化物を得た。

【0044】このシート状硬化物について、ASTM D638-84 TYPE IVの規格に従って、引張り試験(引張り速度500mm/min)を行い、100%モジュラス、破断強度及び伸びを測定した。また、JIS K6301に従ってA硬度も測定した。結果を表1に合わせて示す。さらに得られた各ポリマーに各種の可塑剤を、ポリマー/可塑剤の重量比が10/5となるように混合し、相溶性を調べた。その結果を表3に示す。

#### 【0045】比較例1

合成例1で得られたポリマーと、ポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株)製、商品名“チオコールLP55”)とを常温で1/1の重量比で15分間混合してポリマーを得た。これを実施例1~5と同様にしてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析したところ、数平均分子量が500以下の成分は35.0重量%であった。また、実施例1と同様な方法でシート状硬化物を作成し、100%モジュラス、破断強度、伸び及びA硬度を測定した。結果を表1に合わせて示す。

#### 【0046】比較例2

合成例1で得られたポリマーと、ポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株)製、商品名“チオコールLP55”)とを90℃で1/1の重量比で15分間混合してポリマーを得た。これを実施例1~5と同様にしてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析したところ、数平均分子量が500以下の成分は35.0重量%であった。また、実施例1と同様な方法でシート状硬化物を作成し、100%モジュラス、破断強度、伸び及びA硬度を測定した。結果を表1に合わせて示す。

#### 【0047】実施例6

プロピレングリコールにポリプロピレンオキシドを付加して得られた二官能性ポリプロピレングリコール(OH価162)1000gと、278.3gのエピクロロヒドリンと、2.0gの塩化第二錫五水塩とを2リットルの反応容器に仕込み、100℃で3時間攪拌した。さらに240.7gのポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株)製、商品名“チオコールLP55”)を加え2時間攪拌した。その後、塩を除去し、これにクエン酸の50%水溶液0.96gを

加えて15分間攪拌して淡黄色透明なポリマーを得た。得られたポリマーのメルカプタン含量は3.2重量%、粘度は50ポイズ(25℃)であった。このポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析したところ、数平均分子量が500以下の成分は10重量%以下であった。実施例1と同様な方法でシート状硬化物を作成し、100%モジュラス、破断強度、伸び及びA硬度を測定した。結果を表1に合わせて示す。さらに得られたポリマーに、実施例1～5と同様に各種の可塑剤をポリマー/可塑剤の重量比が10/5となるように混合し、相溶性を調べた。結果を表3に合わせて示す。

#### 【0048】比較例3

プロピレングリコールにポリプロピレンオキサ이드を付加して得られた二官能性ポリプロピレングリコール(OH価162)1000gと、278.3gのエピクロロヒドリンと、2.0gの塩化第二錫五水塩とを2リットルの反応容器に\*

\*仕込み、100℃で3時間攪拌した。さらに、240.7gのポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株)製、商品名“チオコールLP55”)を加え2時間攪拌した。その後、塩を除去し15分間攪拌して淡黄色透明なポリマーを得た。得られたポリマーのメルカプタン含量は3.5重量%であり、粘度は50ポイズ(25℃)であった。このポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析したところ、数平均分子量が500以下の成分は35重量%であった。実施例1と同様な方法でシート状硬化物を作成し、100%モジュラス、破断強度、伸び及びA硬度を測定した。結果を表1に合わせて示す。

#### 【0049】比較例4

ポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株)製“チオコールLP55”)と各種可塑剤とを重量比10/5で混合した。その相溶性を表3に示す。

#### 【0050】

表1

例No.	酸の種類	添加量 (g)	100% <sup>1)</sup> モジュラス	破断 <sup>2)</sup> 強度	伸び <sup>3)</sup>	A 硬度
実施例1	1NのHCl	6.0	1.4	3.9	500	9
実施例2	酢酸50%水溶液	1.2	1.5	4.2	510	11
実施例3	アジピン酸10% エタノール液	12.0	1.4	4.0	490	10
実施例4	クエン酸50%水溶液	1.2	1.3	3.8	420	8
実施例5	p-トルエンスルホン酸 4%水溶液	30.0	1.5	4.1	500	12
実施例6	クエン酸50%水溶液	0.96	1.4	4.0	450	10
比較例1	—	—	3.2	4.9	200	19
比較例2	—	—	3.0	4.5	180	18
比較例3	—	—	3.3	5.0	210	19

(注) (1) 100%モジュラスの単位: kg/cm<sup>2</sup>

(2) 破断強度の単位: kg/cm<sup>2</sup>

(3) 伸びの単位: %

可塑剤(塩素化パラフィン)

2.5

合計量

10.0

#### 【0051】表2 硬化剤の配合

配合剤	(重量部)
酸化剤(PbO <sub>2</sub> )	7.5

#### 【0052】

表3

可塑剤	実施例1～5	実施例6	比較例4
ジブチルフタレート(DBP)	均一透明	均一透明	均一透明
ブチルベンジルフタレート(BBP)	均一透明	均一透明	均一透明
ジヘプチルフタレート(DEP)	均一透明	均一透明	二相分離
ジオクチルフタレート(DOP)	均一透明	均一透明	二相分離
ジイソノニルフタレート(DINP)	均一透明	均一透明	二相分離
ジイソデシルフタレート(DIDP)	均一やや 不透明	均一やや 不透明	二相分離
ジブチルセバケート(DBS)	均一透明	均一透明	二相分離
ジオクチルアジペート(DOA)	均一透明	均一透明	二相分離
塩素化パラフィン <sup>(1)</sup>	均一透明	均一透明	均一透明
キシレン樹脂 <sup>(2)</sup>	均一透明	均一透明	均一透明

(注) (1) : 塩素化パラフィン (商品名: HC-150、東ソー (株) 製)

(2) : キシレン樹脂 (商品名: ニカノールLLL、三菱瓦斯化学 (株) 製)

#### 【0053】実施例7

実施例4のポリマーに、可塑剤及び充填剤を表4の割合で配合して主剤を得た。一方、PbO<sub>2</sub> (酸化剤) と、可塑剤と、加硫助剤とを表5に示す割合で配合して硬化剤を得た。この主剤及び硬化剤を混合し、厚さ5mmの型に流し込み、シート状硬化物を作成し、20℃で7日間養生後、表面に塩化ビニル樹脂を主成分とする塗料 (関西ペイント (株) 製 “ビニボン”)、ポリアクリル酸エステルを主成分とする塗料 (関西ペイント (株) 製 “ビニデラックス”、大同塗料 (株) 製 “ヘキダイン”) の各々を塗布し、20℃で14日後の各塗膜の状態を観察した。結果を表6に示す。

#### 【0054】実施例8

実施例6のポリマーを用いる以外は、実施例5と同様な方法で硬化物を作成し、上記と同じ塗料を塗布して、各塗膜の状態を観察した。結果を表6に示す。

#### 【0055】比較例5

主剤用ポリマーとしてポリサルファイドポリマー (東レ\*20

\*チオコール (株) 製 “チオコールLP55”) を用い、硬化剤としてブチルベンジルフタレート (可塑剤) 及び酸化剤 (PbO<sub>2</sub>) 7.5重量部を用い、これらの主剤及び硬化剤を混合し、厚さ5mmの型に流し込み、シート状硬化物を得た。このシート状硬化物を用いて同様な塗料により、塗膜の状態を観察した。結果を表6に示す。

【0056】表4 主剤の配合

配合剤	(重量部)
実施例1のポリマー	100
可塑剤 (ジオクチルフタレート)	40
充填剤 (炭酸カルシウム)	170
充填剤 (酸化チタン)	10

【0057】表5 硬化剤の配合

配合剤	(重量部)
酸化剤 (PbO <sub>2</sub> )	13.5
可塑剤 (ジオクチルフタレート)	5.0
加硫助剤	0.7

【0058】

表6

塗料名	実施例7	実施例8	比較例5
ビニボン	異常なし	異常なし	べたつき有り
ビニデラックス	異常なし	異常なし	ややべたつく
ヘキダイン	異常なし	異常なし	べたつき有り

※20℃で14日間養生したもの、及び20℃で7日間養生した後水浸 (20℃) 状態で7日間養生したものについて、引張りせん断接着強さを測定した。また、この配合物を20gスケールで混合して、20℃での硬化速度を測定した。この際、硬化の目安として、流動性のなくなった時間をゲルタイム、タックのなくなった時間をタックフリータイムとして記録した。結果を表7に示す。

【0061】また、実施例9のポリマーの代わりにポリサルファイドポリマー (東レチオコール (株) 製、商品名 “チオコールLP3”) を用いたものを比較例6とし、市販のチオール基含有ポリエーテルポリマー (油化シェルエポキシ (株) 製、商品名 “カップキュア3-800LC”) を用いたものを比較例7として、同じ配合で引張りせん断接着強さと硬化速度を測定した。結果を表7に

【0062】

表7

	実施例9	比較例6	比較例7
硬化速度 (20℃)			
ゲルタイム	8分	70分	5分
タックフリータイム	50分	3時間以上	25分
引張りせん断接着強さ (kg/cm <sup>2</sup> )			
20℃14日	90.4	110.7	51.5
20℃7日+水浸7日	87.0	110.4	35.3

50 【0063】



15

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のポリサルファイドポリエーテルポリマーの製造方法において、従来のポリサルファイドポリマーとチオール基含有ポリエーテルとを加熱混合する場合と比較して、低温度でしかも短時間で低分子量成分を反応させることによりポリマーの平均分子量を上げることができるため、著しく合成時間を短縮することが可能となる。また、本発明の製造方法により得られたポリサルファイドポリエーテルポリマーでは、従来のポリサルファイドポリマーのみの場合では相溶し得なかったジオクチルフタレート（DOP）等の安価なフタル酸エステルが相溶するようになり、し

16

かもポリマー粘度が低いため、可塑剤の使用量を減らすことができる。

【0064】さらに、ポリマーの貯蔵安定性が向上し、かつ酸化剤により硬化させた硬化物の表面に塗料を塗布した際、可塑剤の塗料表面への移行による塗膜の軟化が少なくなる。また、エポキシ樹脂とアミン類とを併用した場合、低温硬化が速く、かつ十分な耐水接着性を有する硬化物を与える。このような重合体組成物は、シーリング材、ポッティング剤、接着剤等に使用するのに好適である。